

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Hidehiko TOMOKUNI, et al.

Serial No.: 09/976,036

Filed: October 15, 2001

P.T.O. Confirmation No.: 1597

For: FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDED ARTICLE, ITS PRODUCTION METHOD  
AND A MOLDING MOLD USING THAT METHOD

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

January 14, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2001-113937, filed April 12, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

Stephen G. Adrian  
Reg. No. 32,878

RECEIVED  
JAN 16 2002  
TC 1700

SGA/II  
Atty. Docket No. 011388  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930

PATENT TRADEMARK OFFICE

23850



1732



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

OSP-11494-501  
us 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 4月12日

出願番号

Application Number:

特願2001-113937

出願人

Applicant(s):

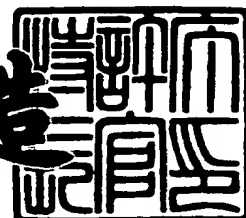
大日本インキ化学工業株式会社

RECEIVED  
JAN 16 2002  
TC 1700

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091913

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX010019

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 41/08  
B32B 5/30

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府泉大津市条南町4-35

    【氏名】 友國 英彦

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市住之江区北島2-7-34, 802

    【氏名】 柴田 欧

【特許出願人】

    【識別番号】 000002886

    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008257

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9700878

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維強化プラスチック成形品、その製造方法及びそれを用いた成形用型

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 上から順に表層（A）、注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3 で規定するもの）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3 に基づいて測定）が 2 ～ 5 0 % である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂と充填材とを含有し、該充填剤含有量が該不飽和樹脂 1 0 0 重量部に対して 3 0 ～ 1 5 0 重量部であり、且つ繊維強化材を含有していない樹脂組成物を硬化させた中間層（B）および繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂の硬化物からなる繊維強化プラスチック層（C）を主要構成層とすることを特徴とする繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 2】 チキソ付与材を 1 ～ 4 重量部含有する樹脂組成物を硬化させた中間層（B）を主要構成層とすることを特徴とする請求項 1 記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 3】 重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂がその注型硬化板の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3 に基づいて測定）が 3 ～ 1 0 % であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 4】 重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂が硬化後にバーコール硬度（B 値、J I S K - 7 0 6 0 に基づいて測定）5 0 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 5】 中間層（B）及び繊維強化プラスチック層（C）を形成するラジカル硬化性不飽和樹脂が、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、不飽和ポリエステルから選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 6】 中間層（B）及び繊維強化プラスチック層（C）を形成するラジカル硬化性不飽和樹脂が、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 7】 中間層（B）を形成する樹脂組成物の充填材の平均粒径が、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 8】 中間層（B）を形成する樹脂組成物の含有する充填材が、炭酸カルシウム粉であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 9】 表層（A）が、塗膜、フィルム、ゲルコート樹脂硬化物の何れから選択されるものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 10】 中間層（B）の重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂が注型硬化板に成形した時に熱変形温度（J I S K - 7 2 0 7）が  $60^{\circ}\text{C}$  以上、引張強度が  $10 \text{ MPa}$  以上、バーコール硬度（A 値、J I S K - 6 9 1 1）が 30 以上であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 11】 中間層（B）を形成する樹脂組成物が、ゲル化時間 10～30 分、粘度 20～40 ポイズであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 12】 中間層（B）を形成する樹脂組成物が、ゲル化時間が 3～8 分、粘度が 40 を越え、100 ポイズ以下であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 13】 型面にゲルコート樹脂で表層（A）を形成し、次いで注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3 で規定）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3 に基づいて測定）が  $2 \sim 50\%$  である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂 100 重量部及び充填材 30～150 重量部とを含有してなる樹脂組成物を吹き付け硬化させて中間層（B）を形成し、更に該樹脂層上に繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液とを含有してなる繊維強化プラスチック層（C）を形成することを特徴とする繊維強化プラスチック成形品の製造方法。

【請求項 14】 中間層（B）を形成する重合性不飽和単量体含有ラジカル

硬化性不飽和樹脂がバーコール硬度（B値、J I S K - 7 0 6 0）5 0 以上であり、且つチキソ付与材を 1 ～ 4 重量部含有する樹脂組成物を吹き付け硬化させて中間層（B）を形成することを特徴とする請求項 1 3 に記載の繊維強化プラスチック成形品の製造方法。

【請求項 1 5】 型内に注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3 で規定）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3 に基づいて測定）が 2 ～ 5 0 % で、引張強度が 1 0 M P a 以上で、バーコール硬度が（B値、J I S K - 7 0 6 0）5 0 以上である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂 1 0 0 重量部、充填材 3 0 ～ 1 5 0 重量部およびチキソ付与材 1 ～ 4 重量部を含有してなる樹脂組成物を吹き付けて硬化させた中間層（B）を形成し、次いで繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液とを含有してなる繊維強化プラスチック層（C）を形成した成形品を取り出し、該成形品の（X）層上に、フィルムあるいは塗膜によりなる表層（A）を形成することを特徴とする繊維強化プラスチック成形品の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 ～ 1 2 に記載の繊維強化プラスチック成形品からなることを特徴とする繊維強化プラスチック成形用型。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化に対し安定な表面平滑性を有し、耐ブリスター性に優れる繊維強化プラスチック成形品とその製造方法およびそれを用いた繊維強化プラスチック成形用成形型に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

繊維強化プラスチック成形品は、意匠性（着色、柄出し）、耐候性、耐熱水性、耐薬性、耐汚染性を得る目的で、必要により ゲルコート樹脂層（硬化物）が設けられる。ゲルコート樹脂層は、用途、性能に応じ、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等あるいはこれらの混合物、重合性不飽和単量体、硬化促進剤、硬化剤、必要により顔料等からな

る常温で硬化可能な樹脂組成物を型に吹き付け、予め、0.3～0.5mm厚程度の硬化皮膜として形成され、通常、次工程で積層させる繊維強化プラスチック層の硬化とともに、一体化される。

【0003】

かかる繊維強化プラスチック成形品を成形する場合、通常ハンドレイアップ成形やスプレーアップ成形で行われ、前者の成形では、繊維長が約2インチのチョップドストランドマット及びまたはロービングクロス等に、後者の成形では、約1インチのチョップドストランドに、脱泡ローラーを用いて常温硬化可能なラジカル硬化性不飽和樹脂組成物を含浸させ、硬化後、脱型して成形品を得る一般的な方法で実施される。

【0004】

その際、繊維強化プラスチック層の硬化収縮をミクロな視点から観察すると繊維強化材付近と樹脂リッチ部では硬化収縮に差が生じ、その結果、ゲルコート樹脂層を該繊維強化プラスチック層に被覆しても、ゲルコート樹脂層面に繊維強化材の配向パターンが凹凸として浮き出すファイバーパターンのプリントスルーと呼ばれる外観不良の問題が発生する。この様な製品の表面平滑性を損なう外観不良は、程度により、研磨等の修正工程を加える場合があり、これら修正工程に余計な時間、労力を費やしている場合も多々ある。また、脱型直後は、平滑なゲルコート樹脂層の製品面が得られていても、経時での硬化の進行や後硬化により、製品の表面平滑性が損なわれる場合がある。

【0005】

上記ゲルコート樹脂は、通常充填材を5重量%以下含有するものであるため、上記ファイバーパターンのプリントスルーに因る外観不良の問題を解決することができない。また、充填材を多量に含有すると、ゲルコート層として要求される繊維強化プラスチック成形品の最外層の美装が損なわれると言う問題が生じてしまうことになる。

【0006】

また、発明者らは、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性プラスチックを低収縮化剤として添加、あるいは、特開平4-198209号公報のような低

収縮性ラジカル硬化性不飽和樹脂により、得られる成形品の表面平滑性を向上させ、製品面の修正工程に費やしていた時間と人手の削減について検討を行った。

【0007】

しかし、前者では、熱可塑性ポリマーを低収縮化剤として添加すると、ラジカル硬化性不飽和樹脂と該ポリマーとの相溶性が悪く、熱可塑性ポリマーの分離が生じてしまい均一な硬化物ができなくなってしまう。また、相溶性の良い熱可塑性ポリマーをラジカル硬化性不飽和樹脂に添加して低収縮性を得ようとしても、常温硬化を行うハンドレイアップ、スプレーアップ成形では、十分な硬化発熱が得られず、後工程が削減できる程の表面平滑性の向上がみられなかった。また、強度低下のために成形品の撓みによりゲルコートクラックが容易に生じることも確認された。さらに、用途によっては耐熱水性が要求され、得られた成形品を熱水に長時間曝露させるとゲルコート樹脂層の裏面の樹脂組成の影響により、いわゆるブリスター（ふくれ）がゲルコート樹脂層面に発生することがあり問題であった。

【0008】

又、後者の低収縮性のラジカル硬化性不飽和樹脂組成物を用いた場合、表面平滑性は、一度に積層する厚み、成形温度、積層終了から脱型するまでの時間等の成形条件により大きく影響を受ける。更に、脱型時点の硬化が不十分な場合、従来のラジカル硬化性不飽和樹脂同様、経時で表面平滑性の悪化を招く場合があった。

【0009】

更に用途によっては、一旦、成形品を作成した後、高意匠性、高耐候性の高外観品質を得るためにゲルコート層の外装に着色されたアクリルウレタン塗料等の塗装材を塗布し用いる場合があるが、この場合に於いても、成形品のゲルコート面の平面平滑性が劣ることに由来して、塗装後の製品の外観表面平滑性が劣るという問題が生じていた。

【0010】

ところで、一般の繊維強化プラスチック成形品は、ゲルコート層および繊維強化プラスチック層からなる繊維強化プラスチック製の成形型を用い、積層成形方

法にて得られている。しかし、この繊維強化プラスチック製の成形型もまた上述の問題と同様に、ゲルコート面の裏層の繊維強化プラスチック層の硬化収縮により、高い表面平滑性を有する繊維強化プラスチック製成形型を作成することは困難であった。故に、それを用いて成形される成形品の外観品質、表面平滑性は、成形型の表面状態に影響され、即ち、表面平滑性の損なわれた成形型を用いて成形品を作成すると、その成形型の表面が転写されるため、表面平滑性の損なわれた成形品が得られる。そのため得られた成形型を研磨、修正することにより、表面平滑性の高い成形型を調整した後、成形用型に使用している。しかしながら、繊維強化プラスチック製成形型は、加熱成形、または硬化発熱を伴う成形に於いて、その温度変化に伴い、成形型自体の表面状態が変化し、変形するため、その研磨により得られた表面平滑性が損なわれ、結果的に、表面平滑性の損なわれた成形品が得られることとなり、表面が温度変化の影響を受けない繊維強化プラスチック成形型が望まれていた。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明では、特に繊維強化プラスチック層の上に仕上げ層としてのゲルコート層を被覆した従来の繊維強化プラスチック成形品とは相違して、充填材量を多量に含有し、且つ硬化後の特定な引っ張り伸び率を示す重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂からなる中間層を表層と繊維強化プラスチック層との間に設けることにより上記問題点を解決しようとするものである。

即ち、本発明の目的は、温度変化に対し安定な表面平滑性、即ち表面が温度変化の影響を受けないで平滑性に優れる成形品で、裏面の繊維強化プラスチック層（C）の成形条件の影響を殆ど受けずに表面平滑性に優れる表面が得られ、表面のプリスター（ふくれ）の発生を防止し、更には、表面層のクラック防止可能で、撓み、変形量の許容範囲が大きい繊維強化プラスチック成形品及びその製造方法を提供する。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至

ったものである。

【0013】

即ち、本発明は、上から順に表層（A）、注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3で規定するもの）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3に基づいて測定）が2～50%である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂と充填材とを含有し、該充填剤含有量が該不飽和樹脂100重量部に対して30～150重量部であり、且つ繊維強化材を含有していない樹脂組成物を硬化させた中間層（B）および繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂の硬化物からなる繊維強化プラスチック層（C）を主要構成層とすることを特徴とする繊維強化プラスチック成形品に関する。

【0014】

本発明は、上記中間層（B）を構成する樹脂組成物がチキソ付与材を1～4重量部含有することからなる上記繊維強化プラスチック成形品に関する。

【0015】

本発明は、型面にゲルコート樹脂で表層（A）を形成し、次いで注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3で規定）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3に基づいて測定）が2～50%である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂100重量部及び充填材30～150重量部とを含有してなる樹脂組成物を吹き付け硬化させて中間層（B）を形成し、更に該樹脂層上に繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液とを含有してなる繊維強化プラスチック層（C）を形成する繊維強化プラスチック成形品の製造方法に関する。

【0016】

本発明は、型内に注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3で規定）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3に基づいて測定）が2～50%で、引張強度が10MPa以上で、パーコール硬度が（B値、J I S K - 7 0 6 0）50以上である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂100重量部、充填材30～150重量部およびチキソ付与材1～4重量部を含有してなる樹脂組成物を吹き付けて硬化させた中間層（B）を形成し、次いで繊維強化

材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液とを含有してなる繊維強化プラスチック層（C）を形成した成形品を取り出し、該成形品の（X）層上に、フィルムあるいは塗膜によりなる表層（A）を形成することを特徴とする繊維強化プラスチック成形品の製造方法に関する。

【0017】

また、本発明は、上記繊維強化プラスチック成形品が繊維強化プラスチック成形用型であることに関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の繊維強化プラスチック成形品は、上から順に表層（A）、注型硬化板（JIS-K-6919 5. 2. 3で規定するもの）とした際の引張り伸び率（JIS K-7113に基づいて測定）が2～50%である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂と充填材とを含有し、該充填剤含有量が該不飽和樹脂100重量部に対して30～150重量部であり、且つ繊維強化材を含有していない樹脂組成物を硬化させた中間層（B）、繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液からなる繊維強化プラスチック層（C）を有するものである。

【0019】

本発明の繊維強化プラスチック成形品の表層（A）は、温度変化に対し安定な表面平滑性、即ち表面が温度変化の影響を受けないで平滑性に優れるものが好ましく、特に好ましくは塗膜、フィルム、ゲルコート樹脂のいずれかで形成されるものである。塗膜とは、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタンアクリル樹脂系、ポリエステル樹脂系などの塗料をスプレー等の手段で塗布することにより形成されるものである。フィルムとは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリルなどのプラスチックフィルム、好ましくは着色されたプラスチックフィルムである。また、ゲルコート樹脂は、常温硬化可能なラジカル硬化性不飽和樹脂組成物をスプレーにて離型処理した型面に吹き付け、好ましくは0.1～1.0mm、より好ましくは0.3～0.5mmの厚み程度の硬化物皮膜として形成されるものであり、本発明の繊維強化プラスチック成形品の高

生産性や高性能の観点から好ましく使用される。尚、表層（A）がフィルムの場合、中間層（B）との間にプライマー層又は接着層を介して接合するようにするのが好ましい。

#### 【0020】

ゲルコート樹脂層（A）に用いられラジカル硬化性不飽和樹脂組成物とは、後述する不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステルアクリレートまたは、これらの混合物等から性能、用途により選ばれるラジカル硬化性不飽和樹脂と、後述する重合性不飽和単量体とを主成分とし、さらに、たれ止めにチキソ付与材として、ヒュームドシリカで代表されるシラノール基を有する酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）あるいは無機ペントナイト化合物等を混合使用して揺変性を付与し、更に必要により顔料の添加により着色された常温で液状のラジカル硬化性不飽和樹脂組成物である。

#### 【0021】

このラジカル硬化性不飽和樹脂組成物の市販品としては、ポリライトGC-130、GC-230、GC-251、GC-505、GC-560（いずれも大日本インキ化学工業（株）製品）等のクリアーゲルコート樹脂が挙げられる。

#### 【0022】

表層（A）は、単一色、透明、半透明、部分的に透明、部分的に半透明であっても、又、着色、デザイン、柄等の加飾手段の有無については特に限定するものではない。

#### 【0023】

本発明に於ける中間層（B）としては、好ましくは更にチキソ付与材1～4重量部を含有するものである。また、重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂が硬化後にバーコール硬度（B値、JIS K-7060に基づいて測定）50以上であるものを用いてなるものが好ましく。かかるバーコール硬度を示す重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂は比較的柔軟なものである。該ラジカル硬化性不飽和樹脂が比較的硬い場合には、バーコール硬度（A値、JIS K-7060）で表示することもでき、その場合にはバーコール硬度（A値）30以上のものが好ましい。更に、硬化後に熱変形温度（JIS K-720

7) が 6 0 ℃ 以上、引張強度が 1 0 M P a 以上の重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂も好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明の成形品の好適な形成方法としては、重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂 1 0 0 重量部に対し、充填材 3 0 ～ 1 5 0 重量部が配合され、好ましくはチキソ材 1 ～ 4 重量部を含有してなる樹脂組成物に、硬化促進剤、硬化剤を配合し、型内に必要により離型剤を塗布して、該配合樹脂組成物をスプレーで吹き付けし、硬化後、ついで、繊維強化プラスチック層 (C) を形成し、その後成形品の (X) 層上に、フィルムあるいは塗膜によりなる表層 (A) を形成する。もしくは、型内に先に塗布硬化させたゲルコート樹脂層 (A) の上に該樹脂組成物をスプレーにて好ましくは 0. 4 ～ 2. 0 mm の厚さで吹き付け硬化後に、繊維強化プラスチック層 (C) の形成を常温あるいは加熱硬化させることで得られる。その際、吹き付けは、好ましくはスプレー装置で該樹脂組成物と硬化促進剤と、硬化剤とを内部又は外部混合して、スプレーすることにより得られるものである。

【 0 0 2 5 】

本発明の中間層 (B) で用いる注型硬化板 (J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3) の引張り伸び率が 2 ～ 5 0 % のラジカル硬化性不飽和樹脂とは、好ましくは不飽和ポリエステル、エポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、または、これらの混合物等であり、好ましくはこれらラジカル硬化性不飽和樹脂 4 5 ～ 7 5 重量% を重合性不飽和単量体 6 5 ～ 2 5 重量% に溶解した常温で液状の樹脂組成物、また、これら単独でも 2 種以上を併用しても良く、これら樹脂組成物に硬化促進剤、硬化剤を添加して硬化させた注型板 (J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3) の引張り伸びが (J I S - K - 7 1 1 3 1 号試験片) 2 ～ 5 0 % 、好ましくは 3 ～ 2 0 % 、より好ましくは 3 ～ 1 0 % である。また、その注型硬化板の引張強度が、1 0 M P a 以上、好ましくは 1 0 M P a ～ 1 0 0 M P a であり、バーコール硬度 (A 値) が、3 0 以上、好ましくは 3 5 以上のものである。注型硬化板の引張強度が、1 0 M P a 未満では、型として強度不足であり、1 0 0 M P a より大きいと過剰設計である。バーコール硬度が 3 0 未満で

は、成形品の表面が温度変化の影響を受けるため表面平滑性が損なわれる。該注型硬化板の熱変形温度(J I S K 7 2 0 7)が、好ましくは60℃以上、より好ましくは90℃以上である。尚、上記ラジカル硬化性不飽和樹脂としては、比較的高い強度、荷重撓み温度(HDT)を維持しつつ伸び性に富む、即ち、高韌性で耐熱強度が高いこと、また、耐水性が良好であることから、エポキシ(メタ)アクリレートの単独又はそれと他のラジカル硬化性不飽和樹脂との混合物が好ましい。

#### 【0026】

本発明の中間層(B)に用いるラジカル硬化性不飽和樹脂の注型硬化板の引張り伸び率が2%未満であると、成形品に撓みや変形が起きた場合、中間層(B)を設けない場合に比べゲルコートのクラックが容易に発生してしまう。また、ラジカル硬化性不飽和樹脂の注型硬化板の引張り伸び率が50%を越えると、先のゲルコートクラック防止については、中間層(B)を設けない場合に比べ良好となるが、次工程の繊維強化プラスチック層(C)のファイバーパターンがプリントスルーし易くなり、本来の目的である表面平滑性については、悪化を招く、さらに、表面平滑性の経時変化についても同様に悪化する傾向にある。更には、より高い耐熱水性を得るためには、耐熱水性の高いラジカル硬化性不飽和樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0027】

本発明の中間層(B)に用いる充填材の量は、ラジカル硬化性不飽和樹脂100重量部に対し、30~150重量部であり、好ましくは、70~100重量部である。充填材の量が150重量部を越えると、増粘によりスプレーによる吹き付けが困難な他、ゲルコートクラック発生に対する成形品の撓み変形量の許容範囲が小さくなる等の弊害を生ずる。又、充填材量が30重量部未満である中間層(B)を設けても、繊維強化プラスチック層からのファイバーパターンのプリントスルーが防止できなくなる。

#### 【0028】

本発明の中間層(B)に用いるチキソ付与材の量は、ラジカル硬化性不飽和樹脂100重量部に対し、好ましくは1~4重量部であり、より好ましくは、2~

3重量部である。チキソ材の量が上記範囲であると、スプレーによる吹き付けが容易であり、プレーにて縦面に吹き付けた時、たれの発生やレベリング不良が少なく、均一厚みの中間層が得られ、ゲルコート面の表面平滑性が良好である。

#### 【0029】

また、本発明の充填材、チキソ付与材及び、注型板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3）の引張り伸びが2～50%（J I S K - 7 1 1 3 1号試験片）のラジカル硬化性不飽和樹脂よりなる中間層（B）用樹脂組成物の好ましいゲル化時間および粘度は塗布装置の硬化剤混合方式によって相違する。予め硬化剤を配合した樹脂組成物を配合バッチ毎に供給し、空気圧により霧化させるエア式スプレーガンを用いる場合、かかる樹脂組成物のゲル化時間は10～30分、粘度は20～40ポイズ、揺変性は4～9が好ましく、ゲル化時間が上記範囲であるとスプレー中スプレーガン内部でのゲル化を抑制でき、粘度が上記範囲でるとエア式スプレーガンでの霧化も容易となる。

#### 【0030】

一方、硬化剤をスプレーノズルの先端で混合（内部混合）または硬化剤を異なるノズルより同時に霧化しスプレー混合（外部混合）するプランジャーポンプ式のエアレススプレーガンを用いる場合、特に制限は無いが硬化剤を配合した樹脂組成物のゲル化時間は3～8分、粘度は、40ポイズを越え70ポイズ以下、揺変性は、4～9が好ましい。内部混合、外部混合のプランジャーポンプ式エアレススプレーガンを用いる場合スプレーガン内部でのゲル化の問題がないため前述エアガンの場合の様なゲル化時間の延長は必要なく、成形サイクルの点を考慮するとゲル化時間が短いことが好ましい。また、中間層用樹脂組成物の粘度は、貯蔵の際の分離沈降防止、スチレン揮散抑制の点からも高フィラー充填が好ましく、成形可能な40を越え100ポイズ以下が好ましい。

#### 【0031】

上記不飽和ポリエステルとは、 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和二塩基酸を含む二塩基酸類と多価アルコール類、必要によりジシクロペンタジエン系化合物との縮合反応で得られるものである。好ましくは分子量500～5000の範囲のものである。

#### 【0032】

不飽和ポリエステルを調整するにあたって使用される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。飽和二塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン2酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等を挙げることができる。

#### 【0033】

多価アルコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、1,4-ブタンジオール、ビスフェノールAとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドの付加物、1,2,3,4-テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,3-プロパンジオール、1,2-シクロヘキサングリコール、1,3-シクロヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビシクロヘキシル-4,4'-ジオール、2,6-デカリングリコール、2,7-デカリングリコール等を挙げることができる。本発明の及び不飽和ポリエステルを合成するにあたって使用される不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。飽和二塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン2酸、2,6-ナフタレンジ

カルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等を挙げることができる。これらは、単独でも2種類以上組み合わせて使用しても良い。

【0034】

上記エポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、ビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂の単独を、あるいは、ビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂とノボラック・タイプのエポキシ樹脂との併用、1,6-ナフタレン型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート等になるものを指称し、その平均エポキシ当量が、好ましくは150～450なる範囲内にあるようなエポキシ樹脂と、不飽和一塩基酸とを、エステル化触媒の存在下で、反応せしめて得られるものである。

【0035】

上記したビスフェノール・タイプのエポキシ樹脂として特に代表的なもののみを挙げるにとどめれば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド付加型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート、1,6-ナフタレン型エポキシ樹脂のジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0036】

また、上記したノボラックタイプのエポキシ樹脂としては、特に代表的なもののみを挙げるにとどめれば、フェノール・ノボラックまたはクレゾール・ノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂などである。

【0037】

さらに、上記した不飽和一塩基酸として特に代表的なもののみを挙げるにとどめれば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、またはモノ（2-エチルヘキシル）マレートなどがある。

## 【 0 0 3 8 】

なお、これらの不飽和一塩基酸は、単独使用でも2種以上の併用でもよい。上記したエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、好ましくは、60～140℃、特に好ましくは、80～120℃なる範囲内の温度において、エステル化触媒を用いて行われる。

## 【 0 0 3 9 】

エステル化触媒としては、公知慣用の化合物が、そのまま使用できるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げるにとどめれば、トリエチルアミン、N，N-ジメチルベンジルアミン、N，N-ジメチルアニリンもしくはジアザビスクロオクタンの如き、各種の3級アミン類；またはジエチルアミン塩酸塩などである。

## 【 0 0 4 0 】

かかるエポキシ（メタ）アクリレートの数平均分子量としては、好ましくは、450～2,500、特に好ましくは500～2,200なる範囲内が適切である。分子量が450よりも小さい場合には、得られる硬化物に粘着性が生じたり、強度物性が低下したりするようになるし、一方、2,500よりも大きい場合には、硬化時間が長くなり、生産性が劣って来るようになる。

## 【 0 0 4 1 】

ウレタン（メタ）アクリレートを調製するにあたって使用されるポリオールとしては、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物等のポリエーテルポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

ポリイソシアネートとしては、2，4-トリレンジイソシアネート及びその異性体または異性体の混合物（以下TDIと略す）、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシル

メタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、バーノックD-750、クリスボンNX（大日本インキ化学工業（株）製品）、デスモジュールL（住友バイエル（株）社製品）、コロネートL（日本ポリウレタン社製品）、タケネートD102（武田薬品工業（株）社製品）、イソネート143L（三菱化学（株）社製）等を挙げることができ、それらの単独または2種以上で使用する事ができる。上記ポリイソシアネートのうちジイソシアネート、特にTDIが好ましく用いられる。

#### 【0043】

水酸基含有（メタ）アクリル化合物としては、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の様な水酸基を2個有するアルコールのモノ（メタ）アクリレート類； $\alpha$ -オレフィンエポキシサイドと（メタ）アクリル酸の付加物、カルボン酸グリシジルエステルと（メタ）アクリル酸の付加物；トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の様な3個以上の水酸基を有するアルコールの部分（メタ）アクリレート類が挙げられる。

#### 【0044】

また、本発明のウレタン（メタ）アクリレート製造において、水酸基含有（メタ）アクリル化合物の一部を、本発明の効果を損なわない程度の水酸基含有アリールエーテルや、高級アルコール等の化合物で置換しても良い。

#### 【0045】

水酸基含有アリールエーテル化合物としては、公知慣用のものが使用できるが、うちでも代表的なものには、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノアリールエーテル、トリエチレングリコールモノアリールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリールエーテル、プロピレングリコールモノアリールエーテル、ジプロピレングリコールモノアリールエーテル、トリ

プロピレングリコールモノアリアルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリアルエーテル、1, 2-ブチレングリコールモノアリアルエーテル、1, 3-ブチレングリコールモノアリアルエーテル、ヘキシレングリコールモノアリアルエーテル、オクチレングリコールモノアリアルエーテル、トリメチロールプロパンジアリアルエーテル、グリセリンジアリアルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリアルエーテル等の多価アルコール類のアリアルエーテル化合物等が挙げられ、水酸基を1個有するアリアルエーテル化合物が好ましい。

## 【0046】

高級アルコールとしては、公知慣用のものが使用できるが、中でも代表的なものは、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられる。

## 【0047】

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法の一例を挙げれば、先ずポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを、好ましくは数平均分子量500～30000、特に好ましくは700～5000になるように $\text{NCO}/\text{OH}=2\sim 1.5$ で反応させ、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを生成し、次いでそれに水酸基含有アクリル化合物を該プレポリマーのイソシアネート基に対して水酸基がほぼ当量となるように反応する。

## 【0048】

別の方法としては、まず水酸基含有アクリル化合物とポリイソシアネートとを反応させ、次いで得られたイソシアネート基含有化合物とポリエーテルポリオールとを反応させて、好ましくは数平均分子量500～30000、より好ましくは700～5000のウレタン（メタ）アクリレートを製造することができる。

## 【0049】

本発明に使用される重合性不飽和単量体は、本発明の効果を損なわない範囲で通常不飽和ポリエステル樹脂組成物、ビニルエステル樹脂、ビニルウレタン樹脂組成物に使用される、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ジビニルベンゼン、*t*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ジアリールフタレート、トリアリールシアヌレート、さらにアクリル

酸エステル、メタクリル酸エステル等；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*i*-ブチル、（メタ）アクリル酸*t*-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、PTMGのジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ1,3ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAEO変性（ $n=2$ ）ジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性（ $n=3$ ）ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等の、樹脂と架橋可能な重合性不

飽和単量体或いは不飽和オリゴマー等が挙げられる。これら重合性不飽和単量体は、単独でも2種類以上組み合わせて使用しても良い。

## 【0050】

本発明に用いられる充填材としては、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス、アルミナ、クレイ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪石等の粉末、及び有機系（ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、またはこれら2種以上の共重合物等）、無機系（ガラス、シリカ、セラミック等）の中空充填材等が挙げられ、その粒子径は中間層（B）形成時のスプレーによる吹きつけ、繊維強化プラスチック層（C）形成時の積層、含浸脱泡作業に支障を来さないものであれば良い。又、これらの2種以上を併用しても良い。充填剤は、好ましくは炭酸カルシウム粉である。充填剤の平均粒径は、好ましくは0.5～20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～8 $\mu\text{m}$ である。中空充填剤の平均粒径は、好ましくは10～200 $\mu\text{m}$ である。

## 【0051】

本発明に用いられる充填材の市販品としては、炭酸カルシウムNSシリーズ（日東粉化（株）社製）、水酸化アルミニウム ハイジライトHシリーズ（昭和電工（株）社製）、アルミナ（住友化学工業（株）社製）、硫酸カルシウムフランプリンファイバー（UNITED STATES GYPSUM COMPANY社製）、中空充填材としては、スコッチライトグラスバブル（住友スリーエム（株）社製）、Dualite（PIERCE&STEVENS社製）、Glass Microballoon（EMERSON&CUMING社製）、Q-CEL, Microcel（旭硝子（株）社製）、エクспанセル、Microcel（日本ファイライト（株）社製）、MFLシリーズ（松本油脂（株）社製）等の物が使用できる。特に上述の中空充填材の使用により、中間層（B）に使用される樹脂組成物をゲルコート層（A）の背面にスプレーアップ成形時の泡抜け性が向上し、また樹脂組成物比重を下げることもできるため用いることがより望ましい。

## 【0052】

本発明に用いられるチキソ付与材とは、熱硬化性樹脂に揺変性を与える形状のものであれば良い。具体例としては、例えばシリカ粉末、アスベスト、スメクタイト硫酸カルシウムウィスカー等が挙げられる。必要に応じて前記の2種以上を併用しても良い。

#### 【0053】

チキソ付与材の市販品としては、レオロシールQSシリーズ（（株）トクヤマ製）、アエロジルシリーズ（日本アエロジル（株）社製）BENATHIXシリーズ（ウィルバーエリス社製）、CABOSILシリーズ（CABOT社製、HDKシリーズ（WACKER社製）、FRANKLIN FIBER（USG社製）等が使用できる。

#### 【0054】

本発明の繊維強化プラスチック層（C）は、先に硬化させたの中間層（B）の上に、従来の繊維強化プラスチック同様ハンドレイアップ、スプレーアップ成形、RTM（レジントランスファーモールドイング）成形方法にて、所望の設計強度、弾性率が得られるまで、ハンドレイアップ法は、繊維長が約2インチのチョップドストランドマット及びまたはロービングクロス等に、スプレーアップ成形法は、約1インチのチョップドストランド等の繊維強化材に硬化促進剤、硬化剤を配合したラジカル硬化性不飽和樹脂の含浸脱泡作業を繰り返し、常温あるいは加熱により硬化させるものである。また、RTM成形は、プリフォームガラスマット、ロービングクロス等をあらかじめ型にチャージし、硬化促進剤、硬化剤を配合したラジカル硬化性不飽和樹脂を注入成形するものである。

#### 【0055】

本発明の繊維強化プラスチック層（C）で用いるラジカル硬化性不飽和樹脂とは、好ましくは不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートまたは、これらの混合物等であり、これらは重合性不飽和単量体に溶解し、硬化促進剤、硬化剤の添加により常温で硬化可能な液状樹脂組成物とされる。これらの単独でも2種以上を併用しても良い。また、通常のハンドレイアップ、スプレーアップ同様、たれ止め、作業性維持のため後述のチキソ付与材、また、コスト面を考慮し作業性、強度物性を損なわない範囲内で後述の

充填材を添加しても良く、更に必要により顔料を添加しても良い。

【0056】

該繊維強化プラスチック層（C）で用いるラジカル硬化性不飽和樹脂としては、中間層（B）に使用されるもので差しつかえなく、上述したものが好ましい。

【0057】

本発明のゲルコート樹脂層（A）、中間層（B）、繊維強化プラスチック層（C）用組成物には、その硬化速度を調整するために硬化剤、硬化促進剤、及び遅延剤の種類、添加量を適宜選択して用いる。

【0058】

硬化剤としては、アゾ化合物、例えばアゾイソブチロニトリル等や、有機過酸化物、例えば、ジアシルパーオキシaid系、パーオキシエステル系、ヒドロパーオキシaid系、ジアルキルパーオキシaid系、ケトンパーオキシaid系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系等の公知の物が使用され、具体的には、メチルエチルケトンパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid等が挙げられ、これらの2種以上を併用しても良い。その添加量は、組成物100重量部に好ましくは0.5～5重量部である。

【0059】

硬化促進剤としては、金属石鹸類、例えばナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト、オクテン酸バナジル、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウムが挙げられ、金属キレート化合物としては、バナジリアセチルアセテート、コバルトアセチルアセテート、鉄アセチルアセトネートがある。またアミン類にはN，N-ジメチルアミノ-p-ベンズアルデヒド、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン、N，N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジン、4-N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノベンズアルデヒド、4-メチルヒドロキシエチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）-p-トルイジン、N-エチル-m-トルイジン、トリエタノールアミン、m-トルイジン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェニルモルホリン、ピペリジン、ジエタノールアニリン等がある。

## 【0060】

硬化促進剤の添加量は、組成物100重量部に好ましくは0.001～5重量部使用する。本発明においてはアミン系促進剤が好ましい。なお、硬化促進剤は予め樹脂に添加しておいても良いし、使用時に添加しても良い。

## 【0061】

硬化遅延剤としては、例えばトリハイドロベンゼン、トルハイドロキノン、1,4-ナフトキノン、パラベンゾキノン、ハイドロキノン、ベンゾキノン、トリメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノ-p-クレゾール、ナフテン酸銅等が挙げられる。

## 【0062】

硬化遅延剤の添加量は、好ましくは0.0001～0.1重量部使用する。なお、硬化遅延剤は予め樹脂に添加しておいても良いし、使用時に添加しても良い。

## 【0063】

更に、必要により、各種添加剤、例えば、消泡剤、顔料、減粘剤、難燃剤、等を使用してもよい。

## 【0064】

着色剤としては、従来公知の有機、及び無機の染顔料がいずれも使用できるが、なかでも耐熱性、透明性に優れ、かつ不飽和ポリエステル硬化を著しく妨害することのないものが好ましい。

## 【0065】

本発明の繊維強化プラスチック層(C)に用いられる繊維強化材とは、例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、カーボン繊維、金属繊維等あるいはそれらの組合せである。好ましいのはガラス繊維、カーボン繊維である。また、繊維の形態は、クロス、ロービングクロス、ロービングをカットしたストランド、ショップドストランドマット、ロービングクロスとチョップドストランドを縫い合わせたペアマット等、繊維による補強

硬化が得られるものであれば特に限定するものではない。

【 0 0 6 6 】

繊維強化材の重量割合は、ラジカル硬化性不飽和樹脂からなる組成物 1 0 0 重量部に対し、2 0 ～ 5 0 重量部であり、より好ましくは 3 0 ～ 4 0 重量部である。

【 0 0 6 7 】

本発明の繊維強化プラスチック成形品とは、例えば、ボート、水上バイク、自動車部品、自動 2 輪車部品、屋外部材、バスタブ、防水パン等であり、成形表面の平滑性を要する、主にハンドレイアップ、スプレーアップ成形、RTM成形により得られるFRP成形品であり、特に製品、用途、を限定するものではない。また本発明の特徴である外観の表面平滑性が必要な用途のみならず、耐ブリスター性、耐クラック性が必要なFRP成形品に用途にも幅広く使用できる。

【 0 0 6 8 】

本発明においてゲルコート層（A）を有さない成形品を製造する場合、いわゆるゲルコートレスとして用いる場合には、塗料の塗装、塗膜の形成、或いは、フィルムの貼り付けを行い塗膜、フィルムを表層（A）とする。また、用途によっては、繊維強化プラスチック成形品を製造した後、高意匠性、高耐候性付与等の理由から、成形品のゲルコート層の上に着色されたアクリルウレタン塗料等を塗布し製品として用いる場合がある。その場合、本発明による表層（A）、中間層（B）、繊維強化プラスチック層（C）からなる成形品およびその製造方法を用いることが非常に有効である。本発明の表層（A）とは、上述記載の中間層（B）と同様な範囲で規定される樹脂組成物を用い、用途に応じて最適な樹脂組成物を選択し用いることができる。

【 0 0 6 9 】

以下、本発明の繊維強化プラスチック成形用型について説明する。

本発明の繊維強化プラスチック成形用成形型としては、ゲルコート層（A）と繊維強化プラスチック層（C）の間に中間層として上述記載の中間層（B）から構成されるものが好ましい。一般の繊維強化プラスチック成形用型は、ゲルコート層と繊維強化プラスチック層よりなるが、本発明の内容にある中間層（B）から

構成される中間層を設けることにより、高い表面平滑性を有し、且つ成形温度の依存性の少ない成形型が得られる。次に、本発明の繊維強化プラスチック成形用型を得るための具体的一例を記載する。

#### 【0070】

本発明の繊維強化プラスチック成形用型を得る方法は、いわゆる母型は既存の方法によって得られたものを使用できる。例えば、型材としては、水分、樹脂分が少なく、寸法変化の少ない素材であることが望ましく、例えば耐水合板、杉、ラワン、檜、チーク材等の単材等用いることができる。その後、通常のパテ埋め、ヤニ止め等を施し、その表面仕上げ塗装用樹脂として促進剤含有型の塗料用ポリエステル樹脂等にあエロジル、炭酸カルシウム、タルク等を混合したパテ（肌パテ）をスチレン、アセトン、硬化剤等を添加した樹脂組成物をスプレー塗装あるいは刷毛塗りし硬化させる。続いて耐水ペーパーにて200番、400番、600番等を用い順次、水研ぎし、表面を平滑にし、母型として用いることができるが、本発明に用いられる母型は上述の手法により作成されたものに限定されるものではない。

#### 【0071】

この研磨された母型に離型剤として、ワックス系あるいはポリビニルアルコール系の離型剤を塗布し、続いて、いわゆる型用ゲルコートとして、上述記載のゲルコート層（A）で挙げられたゲルコート樹脂を用い、所望の着色、チクソトロピー性を付与し、刷毛あるいはスプレーガンを用いて圧力3～6 kg/cm<sup>2</sup>、厚み、0.5～0.8 mm程度に吹き付けゲルコート表層を形成させる。型用ゲルコートとしては、成形時のスチレン等の希釈モノマーの曝露にも十分耐えられ、更に耐久性を有する、すなわち耐溶剤性に優れ、更には製品脱型時の剥離、衝撃にも十分耐えうる、耐クラック性に優れるゲルコート樹脂を選択することが必要である。

#### 【0072】

続いて上述記載の中間層（B）を上述記載の同様な操作により成形し、更に、裏打ちとして、上述記載の繊維強化プラスチック層（C）で挙げられた繊維強化プラスチック層を積層成形し該成形型を補強する。この際、型の大きさ、形状等

により最適な樹脂組成物および繊維強化材を選択用いることが望ましい。更に必要に応じ、型の補強として、ベニヤ材、角棒、パイプ等を用い補強することができる。

#### 【0073】

こうして得られた中間層（B）と同様な構成を有する繊維強化プラスチック成形用型は、高い平面平滑性を有し、更には成形温度の違いにより型表面の平滑性の変化が極めて少なく非常に有用である。必要に応じて#400番、600番、800番、1000番の耐水ペーパー等を用い順次研磨を行い、ポリッシュコンパウンドを用い極細目バフでより高平面に仕上げることもできる。また複雑な形状、凹凸を有する成形型の場合は、割型がとして用いることができる。また一般に型の抜き勾配を付け用いることができる。

#### 【0074】

本発明の繊維強化プラスチック成形用成形型は、ハンドレイアップ、スプレーアップ、RIM（レジンインジェクションモールドイング）法、VARI（バキュームアシストレジンインジェクション）法、バキュームバック成形法等、一般のFRP成形に用いられる成形型として用いることができ、使用される用途は特に制限されるものではない。

#### 【0075】

本発明は、上から順に、表層（A）、注型硬化板（JIS-K-6919 5. 2. 3で規定の）とした際の引張り伸び率（JIS K-7113 1号試験片）が、2～50%で、引張強度10MPa以上で、バーコール硬度（B値、JIS-K-7060）50以上で、重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液100重量部、充填材30～150重量部、チキソ付与材1～4重量部とからなる樹脂組成物を硬化させた中間層（B）、繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂液の硬化物からなる繊維強化プラスチック層（C）とからなることを繊維強化プラスチック成形品とその製造方法およびそれを用いた繊維強化プラスチック成形用成形型に提供することにより、温度変化に対し安定な表面平滑性、即ち表面が温度変化の影響を受けないで平滑性に優れ、裏面の繊維強化プラスチック層（C）の成形条件の影響を殆ど受けずに表面平滑性

に優れる表面が得られ、耐熱水性における表面ブリストア（ふくれ）の発生を抑制し、更には、表面層のクラック防止が可能な、撓み、変形量の許容範囲が大きい繊維強化プラスチック成形品および成形型の提供を可能にする。

#### 【0076】

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また文中「部」とあるのは、重量部を示すものである。

#### 【実施例】

##### （合成例1）（エポキシアクリレートの合成）

ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られたエポキシ当量189のエピクロン850（大日本インキ化学工業（株）製エポキシ樹脂）458部、メタクリル酸215部、ハイドロキノン0.35部及びトリエチルアミン2.1部を加えて、110℃間で昇温し、6時間反応後、スチレンモノマー40.0重量%、トルハイドロキノン0.06部を加えエポキシアクリレート分60.0%、粘度4.3 dPa・sの樹脂組成物を得た。更に、得られた樹脂組成物100部に対し、スチレンモノマー20部を加え、エポキシアクリレート樹脂組成物①を得た。

#### 【0077】

##### （合成例2）（不飽和ポリエステル合成）

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた5リットルの四つ口フラスコに、トリエチレングリコール：1509部、ジプロピレングリコール：664部、無水フタル酸：1887部、無水マレイン酸：221部を仕込み、窒素雰囲気中205℃まで昇温し、ソリッド酸価18.6になったところで、トルハイドロキノン0.10部、スチレンモノマー27重量%を加え不飽和ポリエステル分73.0重量%、酸価13.5、粘度12.0 dPa・sの樹脂組成物を得た。更に、得られた樹脂組成物100部に対し、スチレンモノマー30部を加え、不飽和ポリエステル樹脂組成物②を得た。

#### 【0078】

##### （合成例3）（不飽和ポリエステル合成）

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた5リットルの四つ口フラスコに、プロピレングリコール：760、8部、エチレングリコール：620、7部、無水フタル酸：1480部、無水マレイン酸：981部を仕込み、窒素雰囲気中205℃まで昇温し、ソリッド酸価40.5になったところで、トルヒドロキノン0.10部、スチレンモノマー34重量%を加え不飽和ポリエステル分66.0重量%、酸価26.7、粘度10.2 dPa・sの樹脂組成物を得た。更に、得られた樹脂組成物100部に対し、スチレンモノマー25部を加え、不飽和ポリエステル樹脂組成物③を得た。

## 【0079】

## (合成例4) (不飽和ポリエステルの合成)

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた5リットルの四つ口フラスコに、プロピレングリコール：837部、エチレングリコール：523部、無水フタル酸：814部、無水マレイン酸：1618部を仕込み、窒素雰囲気中205℃まで昇温し、ソリッド酸価36.9になったところで、トルヒドロキノン0.10部、スチレンモノマー34重量%を加え不飽和ポリエステル分66.0重量%、酸価24.1、粘度9.7 dPa・sの樹脂組成物を得た。更に、得られた樹脂組成物100部に対し、スチレンモノマー22部を加え、不飽和ポリエステル樹脂組成物④を得た。

## 【0080】

## (合成例5) (ウレタンアクリレートの合成)

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた1リットルの四つ口フラスコにトリレンジイソシアネート(TDI)174部と数平均分子量700のPPG350部を仕込み、窒素雰囲気下80℃で5時間反応させた。NCO当量が530となり理論値とほぼ同じ値になって安定したので40℃まで冷却し、次に2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)130部を加え、空気雰囲気下80℃で4時間反応させた。NCO%が0.1%以下になったことを確認した後、トリヒドロキノン0.05部とターシャリブチルカテコール0.025部添加し、50℃迄下げた後、スチレン440部を添加し、不揮発樹脂成分60%、ガードナー粘度I-Jのポリウレタンアクリレート樹脂組成物⑤を得た。

【0081】

(合成例6) (不飽和ポリエステル合成)

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、及び還流冷却器を備えた5リットルの四つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール312部、ジエチレングリコール159部、プロピレングリコール50部、イソフタル酸：382部を仕込み210℃まで昇温し、酸価2まで反応させた後、無水マレイン酸：255部を仕込み、窒素雰囲気中205℃まで昇温し、ソリッド酸価4.0になったところで、トルハイドロキノン0.10部、スチレンモノマー585部を加え不飽和ポリエステル分61.5重量%、酸価4.0、粘度14.0 dPa・sの不飽和ポリエステル樹脂組成物⑥を得た。

【0082】

<実施例1>

(注型板の作成)

エポキシアクリレート樹脂組成物①40重量%及び、不飽和ポリエステル樹脂組成物②60重量%を配合したラジカル硬化性不飽和樹脂組成物100部に対し、6%ナフテン酸コバルト0.5部、55%-MEKPO1.0部を加え、JIS-K-6919 5.2.3に従い、注型板を作成した。

【0083】

(注型板の伸び、引張り強さ、HDT(荷重撓み温度)の測定)

上述、注型板よりJIS-K-7113の1号試験片を切り出し、n=5で引張り伸び率、強さの測定を行った。また、上述、注型板を用い、JIS-K-7207に準じたHDT(荷重撓み温度)の測定を行った。

【0084】

(バーコール硬度測定)

上述、注型板をJIS-K-7060のバーコール硬さ試験に基づき、軟質用硬度計GYZ-J-935を用い測定した値をHBI-B値として表記した。また硬質硬度計934-1形を用いて測定した値をHBI-A値として表記した。

(中間層用樹脂組成物の作成)

注型板樹脂組成と同じく、合成例1のエポキシアクリレート樹脂組成物①45

重量%及び合成例2の不飽和ポリエステル樹脂組成物②55重量%を配合した樹脂組成物100部に対し、硬化促進剤として6%ナフテン酸コバルト：0.5部、促進剤ジメチルアニリン：0.1部、チキソ付与材としてアエロジル#200（日本アエロジル（株）社製）：2.3部、充填材として炭酸カルシウムSS-80（比表面積より算出される平均粒径2.61ミクロン）：77部、及びDUALITE-M6017AE（PIERCE&STEVENS社製、体積50%径90ミクロン）：3部を配合し、粘度：45.0dPa・s、揺変度：6.7に調整し、中間層用樹脂組成物1を得た。

得られた中間層用樹脂組成物1：100部に対し、55%-MEKPO：1.0部を加え、常温ゲル化時間の測定をJIS-K-6901 4.8に準じて行った。中間層用樹脂組成物1の常温ゲル化時間は、7.5分であった。

#### 【0085】

（ゲルコート樹脂層の作成）

離型処理したガラス板（350×350mm）に、クリアーゲルコート樹脂POLYLITE GC-560（大日本インキ化学工業（株）製）：100部に対し、顔料POLYTON WHITE107J（大日本インキ化学工業（株）製）：10部、6%ナフテン酸コバルト0.5部、硬化剤パーメックN（日本油脂（株）製）：1.0部を配合したゲルコート樹脂組成物を、岩田塗装機（株）製スプレーガンW-77（φ2.5mm）にて、0.4mm厚に吹きつけ、常温でタックフリーとなるまで硬化させた。

#### 【0086】

（ゲルコート樹脂層-中間層の作成）

次に東技研社製スプレーガンHLL-9000型を用い、中間層用樹脂組成物I：100部に対し、硬化剤パーメックN（日本油脂（株）製）：1.0部の配合で、上記ゲルコート上に1.5mmの厚さに中間層を吹きつけ、常温でタックフリーとなるまで硬化させた。

#### 【0087】

（繊維強化プラスチック層の形成／繊維強化プラスチック板の作成）

上記中間層の上に、ハンドレイアップ用FRP積層用樹脂POLYLITE

FH-123-NM（大日本インキ化学工業（株）製）：100部に対し、硬化剤パーメックN（日本油脂（株）製）：1.0部を配合し、MM' RMRのガラス繊維構成でFRPの積層成形を行った。

【0088】

M：450g/m<sup>2</sup>チョップドストランドマット（日東紡（株）製）

ガラス含有率33重量%

M'：600g/m<sup>2</sup>チョップドストランドマット（日東紡（株）製）

ガラス含有率33重量%

R：600g/m<sup>2</sup>ロービングクロス（日東紡（株）製）

ガラス含有率50重量%

常温で72時間硬化後、脱型を行い、ゲルコート、中間層、繊維強化プラスチック層となる繊維強化プラスチック成形品Aを得た。

【0089】

（繊維強化プラスチック成形品Aの評価－表面平滑評価）

得られた繊維強化プラスチック成形品Aについて、BYK-Gardner社製WaveScanPlusを用い、脱型直後と1週間後の表面平滑性の測定を行った。評価結果は、BYK-Gardner社性WaveScanPlusにより表面平滑性の指標として算出されるGM-Tension値\*を用いた。

\*GM-Tension（max21）が大きい程、表面平滑性に優れる。

評価結果については、表1に示した。

【0090】

（繊維強化プラスチック成形品Aの評価－ゲルコート層の耐クラック性評価）

繊維強化プラスチック成形品Aを25mm幅に切り出し、スパンを厚みの16倍（mm）として、曲げ試験を行った。積層面より荷重をかけ、ゲルコート樹脂層にクラックが発生した時の撓み量が大きい程、耐クラック性に優れるものとして評価を行った。評価結果については、表面平滑性と同じく、表1に示した。

【0091】

（繊維強化プラスチック成形品の耐ブリスト（ふくれ）性評価）

繊維強化プラスチック成形品Aを10cm正方形大に切り出し、92℃の熱水

にて片面煮沸試験を行い、目視によりゲルコート表面のブリスター（ふくれ）の有無を観察した。結果については、本発明による中間層を設けた繊維強化プラスチック成形品Aは、参考例の成形品に比較し高い耐ブリスター性が観察された。参考例で得られた成形品は片面煮沸試験50時間後でブリスターが発生したが、実施例1で得られた繊維強化プラスチック成形品Aは、片面煮沸試験200時間以上に於いてもブリスターの発生は観察されなかった。

尚、実施例1の測定結果は表1に示したが、HDT（熱変形温度）値については室温程度であったのでRTとした。

#### 【0092】

##### <実施例2>

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、実施例1で使用された①：80重量%及び③：20重量%を用い、充填材として、炭酸カルシウムNS-100（比表面積より算出される平均粒径2.12ミクロン）：51部、及びDualite-M6017AE（PIERCE&STEVENS社製、体積50%径90ミクロン）：4部、炭酸カルシウムR重炭（丸尾カルシウム（株）社製、比表面積より算出される平均粒径7.4ミクロン）：30部、チキソ付与材としてレオロシールQS-20L（（株）トクヤマ製）：2.3部を用い、中間層用樹脂組成物の粘度を47.0、揺変性を6.5に調整した以外は実施例1と同じくして評価を行い、結果は表1に示した。

#### 【0093】

##### <実施例3>

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、①：100部を用い、中間層用樹脂組成物の粘度を47.0、揺変性を6.9に調整した以外は実施例1と同じくして評価を行い、結果は表1に示した。

#### 【0094】

##### <実施例4>

充填材として、炭酸カルシウムSS-80（日東粉化社製、比表面積より算出される平均粒径2.6ミクロン）：57部、及びDualite-M6017AE（PIERCE&STEVENS社製、体積50%径90ミクロン）：3部を

用い、中間層用樹脂の粘度を 3 0 . 0、揺変性を 6 . 5、ゲル化時間を 2 5 . 5 分に調整した以外は実施例 3 と同じくして評価を行い、結果は表 1 に示した。

【 0 0 9 5 】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ラジカル硬化性 不飽和樹脂	①/②= 45 / 55 (%)	①/③= 80 / 20 (%)	① 100%	① 100%
伸び率 (%)	2.8	5.0	7.0	7.0
ハート硬度	60 (HBI-B)	40 (HBI-A) 76 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)
引張強さ (MPa)	15	64	75	75
HDT (°C)	RT	92	102	102
充填材量 (部) 炭黒 SS-80 炭黒 SS-30 炭黒 NS-100 炭黒 R-重炭 中空充填材*	7.7    3	  5.1 3.0 4	7.7   3	5.7   3
シリコン付与材量	2.3 アロジール #200	2.3 レオシル QS20L	2.3 アロジール #200	2.3 アロジール #200
樹脂組成物の 粘度 揺動度 ゲル化時間	45.0 6.7 7.5	47.0 6.5 7.0	47.0 6.9 6.5	30 6.5 25.5
表面平滑性 脱型直後 72時間後	20.5 19.4	20.6 20.2	20.5 20.3	20.2 20.0
割れの撓量 (mm)	4.4	3.0	3.0	4.5
	表面平滑性に 優れ、表面経 時変化がな い。従来法よ り撓量が大き く耐クラック性 に優れる。	同左	同左	同左

【 0 0 9 6 】

< 実施例 5 >

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、①：80部、⑤：20部を用い中間層用樹脂の粘度を45.0、揺変性を6.8に調整した以外は、実施例1と同じくして評価を行い、結果は表2に示した。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 6 >

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、①：80部、⑥：20部を用い、中間層用樹脂の粘度を50.0、揺変性を6.9に調整した以外は実施例1と同じくして評価を行い、結果は表2に示した。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 7 >

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、⑥：100部を用い、中間層用樹脂の粘度を49.0、揺変性を7.1に調整した以外は実施例1と同じくして評価を行い、結果は表2に示した。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 8 >

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、①：100部を用い、中間層用樹脂の粘度を70.2、揺変性を6.5に調整した以外は実施例1と同じくして評価を行い、結果は表2に示した。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ラジカル硬化性 不飽和樹脂	①/⑤= 80 / 20 (%)	①/⑥ = 80 / 20 %	⑥ 100 (%)	① 100 (%)
伸び率 (%)	21	5.8	5.0	7.0
ハール硬度	18 (HBI-A) 60 (HBI-B)	40 (HBI-A) 74 (HBI-B)	42 (HBI-A) 75 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)
引張強さ (MPa)	31	62	83	75
HDT (℃)	RT	90	82	102
充填材量 (部) 炭粉 SS-80 炭粉 SS-30 炭粉 NS-100 炭粉 R-重炭 中空充填材*	77    3	77    3	77    3	77    3
秤り付与材量	2.3 レオシル QS20L	2.3 同左	2.3 レオシル QS20L	2.3 同左
樹脂組成物の 粘度 揺変度 ゲル化時間	45.0 6.8 7.0	50.0 6.9 6.5	49.0 7.1 7.0	70.2 6.5 7.5
表面平滑性 脱型直後 72時間後	20.4 19.5	20.5 20.2	20.6 20.2	20.5 20.4
割れの撓量 (mm)	4.0	3.0	2.9	2.9
	表面平滑性に 優れ、表面経 時変化がな い。従来法よ り撓量が大き く耐クラック性 に優れる。	同左	同左	同左

## 【0101】

## ＜実施例 9＞

実施例 1 において、ゲルコート樹脂層を設けることなく（ゲルコートレス）、中間層用樹脂組成物として用いた樹脂組成物を表層として用いた以外は実施例 1 と同様にして、繊維強化プラスチック成形品を得た。

更に、塗装材として、アクリル樹脂：アクリディック A-801-P：100 部に対し、硬化剤：バーノック DN-980：23 部を配合し、スプレーにて塗装後、60℃で30分間、常温にて24時間硬化させ、1週間後その成形品表面の平滑性を上記と同様にして測定した。

その結果、表面平滑性は、GM-Tension 値は20.2で脱型72時間後のGM-Tension 値は19.8であり、実施例 1 の結果と同様に高い表面平滑性が保持されていることが確認された。

## 【0102】

## ＜実施例 10＞

ゲルコート樹脂として、型用ゲルコート樹脂 NC-72370（日本フェロー社製）を用いた以外は、実施例 3 と同様にして得られた繊維強化プラスチック成形品を繊維強化プラスチック成形用成形型として評価し、この得られた成形型を温度20℃、40℃、60℃、80℃と温度を変化させ、各温度時の型表面平滑性を上述の表面平滑評価法を用い測定した。その結果を表3に示す。本発明により作成された成形型は、温度変化による表面平滑性変化が殆どないことが確認された。

## 【0103】

## ＜比較例 1＞

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、②：80重量%、及び③：20重量%を用い中間層用樹脂の粘度を38.7、揺変性を6.8に調整した以外は実施例 1 と同じくして評価を行い、結果は表3に示した。

## 【0104】

## ＜比較例 2＞

ラジカル硬化性不飽和樹脂として、④：100部を用い中間層用樹脂の粘度を

4 1. 2、揺変性を 7. 1 に調整した以外は、実施例 1 と同じくして評価を行い、結果は表 3 に示した。

【 0 1 0 5 】

< 比較例 3 >

充填材として、炭酸カルシウム S S - 3 0 (日東粉化 (株) 社製、比表面積より算出される平均粒径 7. 4 1 ミクロン) : 2 5 部、チキソ材としてアエロジル # 2 0 0 : 1. 3 部を用い、中間層用樹脂の粘度を 1 9. 3、揺変性を 5. 6 に調整した以外は実施例 1 と同じくして評価を行い、結果は表 3 に示した。

【 0 1 0 6 】

< 比較例 4 >

充填材として炭酸カルシウム R 重炭 (丸尾カルシウム (株) 製、比表面積より算出される平均粒径 7. 4 ミクロン) : 1 7 0 部を用い中間層用樹脂の粘度を 4 1 4 0. 0、揺変性を 6. 1 に調整した以外は、実施例 1 と同じくして評価を行い、結果は表 3 に示した。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 5 >

本発明の特徴である中間層を用いないこと以外は、実施例 1 0 と同様にして得られた繊維強化プラスチック成形品を従来の繊維強化プラスチック成形型として評価に用いた。その成形型の表面平滑性は、繊維強化プラスチック層からのファイバーパターンのプリントスルーが観察され、表面平滑性は低いものであった。その結果を表 3 に示す。

また、4 0 0 番、6 0 0 番、8 0 0 番、1 0 0 0 番の耐水ペーパーにより順次表面を研磨し、更にポリッシュコンパウンドを用いバフ表面研磨を行い、上述の表面平滑性評価による G M - T e n s i o n 値 1 9. 0 の型面を有する成形型を作成した。続いて、温度変化による型表面の影響を観察するため、実施例 1 0 と同様に成形型の温度を 2 0 ℃、4 0 ℃、6 0 ℃および 8 0 ℃にて、各温度に於ける表面平滑性を上述の表面平滑性評価法を用いて測定した。その結果を表 4 に示す。成形型表面の平滑性は温度変化に伴い、変化し損なわれることが観察された。

【0108】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ラジカル硬化性 不飽和樹脂	②/③= 80/20(%)	④ 100%	①/②= 45/55(%)	同左	なし
伸び率(%)	64	1.7	28	28	—
ハ-ジョ-硬度	40 (HBI-B)	44 (HBI-A) 76 (HBI-B)	60 (HBI-B)	同左	—
引張強さ (MPa)	7	60	15	同左	—
HDT(℃)	RT	112	RT	同左	—
充填材量(部) 炭加 SS-80 炭加 SS-30 炭加 NS-100 炭加 R-重炭 中空充填材*	77   3	77   3	25	170	なし
平均付与材量	2.3 710ジノル#200	2.3 710ジノル#200	1.3 710ジノル#200	2.3 710ジノル#200	なし
樹脂組成物の 粘度	38.7	41.2	19.3	140	—
揺動度	6.8	7.1	5.6	6.1	—
表面平滑性 脱型直後	19.0	19.8	18.2	スプレ-不可	17.0
72時間後	14.6	18.7	14.1		15.2
割れの撓量 (mm)	5.0	1.8	3.0	スプレ-不可	2.1
備考	直後の表面平滑性に優れるが、経時変化で、従来法より表面平滑性が劣る。	表面平滑性に優れるが、撓量が小さく耐クラック性が劣る。	直後の表面平滑性に優れるが、経時変化で、従来法より表面平滑性が劣る。	スプレ-による吹き付けが困難で中間層を形成出来なかった。	中間層(B)なし 従来法によるもの。

【0109】

【表 4】

	型－温度	実施例 1 0	比較例 5
温度変化による成形型の表面平滑性評価	2 0 ℃	2 0 . 5	1 9 . 0
	4 0 ℃	2 0 . 4	1 8 . 5
	6 0 ℃	2 0 . 4	1 7 . 5
	8 0 ℃	2 0 . 2	1 5 . 5
備考		型の温度変化に依らず高い表面平滑性が保持される	型－温度変化により表面平滑性は損なわれる

【0 1 1 0】

## 【発明の効果】

本発明は、温度変化に対し安定な表面平滑性、即ち表面が温度変化の影響を受けないで平滑性に優れ、耐熱水性における表面ブリストア（ふくれ）の発生を抑制し、更には、表面層のクラック防止が可能な、撓み、変形量の許容範囲が大きい繊維強化プラスチック成形品および成形型を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度変化に対し安定な表面平滑性、即ち表面が温度変化の影響を受けないで平滑性に優れる成形品で、裏面の繊維強化プラスチック層（C）の成形条件の影響を殆ど受けずに表面平滑性に優れる表面が得られ、表面のプリスター（ふくれ）の発生を防止し、更には、表面層のクラック防止可能で、撓み、変形量の許容範囲が大きい繊維強化プラスチック成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 上から順に表層（A）、注型硬化板（J I S - K - 6 9 1 9 5. 2. 3で規定するもの）とした際の引張り伸び率（J I S K - 7 1 1 3に基づいて測定）が2～50%である重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂と充填材とを含有し、該充填剤含有量が該不飽和樹脂100重量部に対して30～150重量部であり、且つ繊維強化材を含有していない樹脂組成物を硬化させた中間層（B）および繊維強化材と重合性不飽和単量体含有ラジカル硬化性不飽和樹脂の硬化物からなる繊維強化プラスチック層（C）を主要構成層とすることを特徴とする繊維強化プラスチック成形品。

【選択図】 なし

特 2001-113937

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-113937
受付番号	50100540417
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 4月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 4月12日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社